



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 24 138 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 J 11/02
C 09 J 5/00
C 09 J 7/00

②① Aktenzeichen: 199 24 138.4
②② Anmeldetag: 26. 5. 1999
④③ Offenlegungstag: 30. 11. 2000

DE 199 24 138 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Kirsten, Christian N., Dr., 40789 Monheim, DE;
Chrisophliemk, Peter, Dr., 40595 Düsseldorf, DE;
Nonninger, Ralph, Dr., 66129 Saarbrücken, DE;
Schirra, Hermann, 66113 Saarbrücken, DE;
Schmidt, Helmut, Dr., 66130 Saarbrücken, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE 195 12 427 A1
DE 37 09 852 A1

. Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Lösbare Klebeverbindungen

⑤⑦ Klebstoffzusammensetzungen, die im Bindemittelsystem nanoskalige Teilchen mit ferromagnetischen, ferrimagnetischen, superparamagnetischen oder piezoelektrischen Eigenschaften enthalten, eignen sich dazu, für die Herstellung lösbarer Klebeverbindungen verwendet zu werden. Unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung lassen sich derartige Klebstoffverbindungen besonders effizient so hoch erwärmen, daß eine gefügte Klebeverbindung leicht lösbar ist.

DE 199 24 138 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Klebstoffzusammensetzungen, deren Bindemittelsystem nanoskalige Teilchen mit ferromagnetischen, ferrimagnetischen, superparamagnetischen oder piezoelektrischen Eigenschaften enthält. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lösbare Klebeverbindungen sowie ein Verfahren zum Lösen von Klebeverbindungen.

In vielen Industriezweigen, insbesondere in der metallverarbeitenden Industrie wie z. B. der Fahrzeugindustrie, im Nutzfahrzeugbau sowie deren Zulieferindustrien oder auch bei der Herstellung von Maschinen und Haushaltsgeräten oder auch in der Bauindustrie werden zunehmend gleiche oder verschiedene metallische und nichtmetallische Substrate klebend bzw. abdichtend miteinander verbunden. Diese Art des Fügens von Bauteilen ersetzt in zunehmenden Maße die klassischen Fügeverfahren wie Nieten, Schrauben oder Schweißen, weil das Kleben/Abdichten eine Vielzahl von technologischen Vorteilen bietet. Im Gegensatz zu den traditionellen Fügeverfahren wie Schweißen, Nieten, Schrauben ist das Lösen und Separieren von geklebten Bauteilen bisher noch nicht befriedigend gelöst.

Die EP-A-735121 beschreibt einen Klebfolien-Abschnitt für eine rückstandsfreie und beschädigungslose und wieder lösbare Verklebung bestehend aus einer doppelseitig klebenden Klebefolie mit einem aus der Klebefolie herausragenden Anfasser, an dem durch Ziehen in Richtung der Verklebungsebene die Verklebung lösbar ist. Dieses Verfahren ist jedoch nur anwendbar, wenn die Klebstoffschicht der Klebefolie ein Haftklebstoff ist. Mit derartigen Klebeverbindungen lassen sich jedoch nur geringe Zug- bzw. Schälfestigkeiten erreichen, so daß dieses Verfahren nur zum Fixieren von kleinen Gegenständen wie Haken und dergleichen im Haushaltsbereich anwendbar ist.

Die DE-A-42 30 116 beschreibt eine Klebstoffzusammensetzung enthaltend eine Abmischung eines aliphatischen Polyols mit einem aromatischen Dianhydrid. Diese Klebstoffzusammensetzung ermöglicht ein Auflösen der Verklebung in wäbrig alkalischen Systemen, konkret genannt werden Sodaaufösungen oder Alkalilaugen. Es wird vorgeschlagen diese wäbrig alkalisch löslichen Klebstoffe zur rationellen Herstellung von Magnetteilen und anderen Kleinteilen zu verwenden, wobei der Klebstoff nur zur Herstellung von Hilfsklebungen bei der Materialbearbeitung verwendet werden soll. Sehr ähnliche Klebstoffe sind auch als Etikettierklebstoffe bekannt, die ein Ablösen der Etiketten im wäßrigen oder wäbrig alkalischen Milieu bei Getränkeflaschen und ähnlichen Gebinden erlauben.

Die DE-A-43 28 108 beschreibt einen Kleber für Bodenbeläge und ein Verfahren zum Lösen dieser verklebten Bodenbeläge mit Hilfe von Mikrowellenenergie. Dazu soll der Kleber elektrisch leitfähig sein und durch ein Mikrowellengerät erweichbar sein. Konkret vorgeschlagen werden lösungsmittelfreie Kontaktkleber auf Basis von (wäßrigen) Polymerdispersionen, die Kupferpulver oder Aluminiumpulver enthalten. Gemäß der Lehre dieser Schrift sollen die verklebten Bodenbelagsstücke zum Lösen der Klebeverbindung in ein Mikrowellengerät gelegt werden, damit die Klebeschicht erweicht werden kann, so daß man die Bodenbelagsstücke nach dem Erweichen der Kleberschicht manuell abziehen kann.

Die WO 94/12582 beschreibt einen Haftkleber auf der Basis einer Mischung aus einer wäßrigen Polymerdispersion und einem in einem organischen Lösungsmittel gelösten Klebstoff sowie Klebrigmachern und Verdickungsmitteln. Dieser Haftklebstoff hat in einem breiten Temperaturbereich eine konstante Klebkraft und ermöglicht das mechanische Trennen der Klebeverbindungen. Angegeben wird, daß sich diese Klebeverbindungen zum Verkleben von Dämm- und/oder Zierflächenteilen wie z. B. Dämm-Materialien oder Kunststoff-Folien eignet.

Die DE-A-195 26 351 beschreibt ein Lösegele für Lacke, Farben und Kleber auf der Basis organischer Lösungsmittel unter Zusatz von Netz-Verdickungs- und anderen üblichen Mitteln. Als konkretes Anwendungsfeld werden die Verwendung als Abbeizmittel bei der Entschichtung von 2 K-Lacken genannt. Obwohl erwähnt wird, daß derartige Mischungen auch zum Einsatz bei 2 K-Klebern geeignet sei, fehlen jedwede konkreten Angaben zum Lösen derartiger Klebeverbindungen. In ähnlicher Weise beschreibt die WO 87/01724 eine Zusammensetzung zur Entfernung von ausgehärteten Polysulfidverbindungen oder Beschichtungen. Hierbei werden in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bestehend aus Dimethylformamid oder Dimethylacetamid oder deren Mischung mit aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol ein Alkalimetall- oder Ammoniumthiolat auf der Basis von Alkyl- oder Phenylthiolaten gelöst und auf ausgehärtete Polysulfidverbindungen oder Beschichtungsmaterialien aufgetragen, um diese anschließend von ihren Substraten, wie z. B. Flugzeugtanks entfernen zu können. Angaben zum Lösen von Klebeverbindungen werden nicht gemacht.

In der Arbeit "Reversible Crosslinking in Epoxy Resins", Journal of Applied Polymer Science, 39, 1439 bis 1457 (1990) beschreiben V. R. Sastri und G. C. Tesoro Epoxyharze mit verschiedenen Epoxyäquivalenten, die mit 4,4'-Dithioanilin vernetzt sind. Dort wird vorgeschlagen, das vernetzte Harz zu 600 µm großen Teilchen zu malen. Dieses feingemahlene Pulver wird dann in einer Lösung aus Diglyme, Salzsäure und Tributylphosphin unter Rückfluß gekocht, bis das gemahlene Harz aufgelöst ist. Analoge Offenbarungen werden in der US-A-4,882,399 von den gleichen Autoren gemacht. Konkrete Angaben über lösbare Klebeverbindungen fehlen in beiden Dokumenten.

Die WO 99/07774 beschreibt Klebstoffe, bei denen zumindest eine Aufbaukomponente Di- oder Polysulfidbindungen enthält und die nach dem Aushärten durch Auftragen von Lösungen von Spaltungsagenzien auf der Basis von Mercaptoverbindungen wieder gelöst werden können. Dadurch wird es möglich, verklebte Bauteile auf chemischem Wege in der Klebfuge wieder zu trennen. Gemäß der Lehre dieser Schrift kann das Spaltungsagenz auch in einer bei Raumtemperatur inerten Form der Klebstoff-Formulierung zugemischt werden, wobei die Spaltung nach Aktivierung des Reagenzes bei erhöhter Temperatur erfolgen kann. Konkrete Ausführungen dieser inerten Form des Spaltungsagenzes werden nicht genannt. Obwohl die Verwendung von lösungsmittelhaltigen Spaltungsagenzien es erlaubt, Klebeverbindungen wieder zu lösen, ist es wünschenswert, auf lösungsmittelhaltige Spaltungsagenzien verzichten zu können, da diese Vorgehensweise

- wegen der diffusionsbedingten Einwirkungszeit der Spaltungsagenzien sehr zeitraubend ist,
- die Handhabung von lösungsmittelhaltigen Spaltungsagenzien aus Umweltschutzgründen vermieden werden sollte.

Die DE-A-35 01 490 beschreibt eine in den Rahmen einer Autokarosserie eingeklebte Glasscheibe unter Verwendung eines elastomeren vernetzten Klebers. Diese Scheibe hat auf ihrer Oberfläche im Kleberebereich einen mit Stromanschluß-

sen versehenen Leitstreifen, der auf seiner dem Kleber zugewandten Seite eine Trennschicht aus einem thermisch schmelzbaren Material wie Weichlot oder Thermoplast trägt. Zum Lösen der Klebeverbindung wird der Leitstreifen unter Strom gesetzt, er erwärmt sich, die Trennschicht schmilzt und die Scheibe läßt sich von der Karosserie lösen.

Die EP-A-0521825 beschreibt eine lösbare Klebeverbindung, bei welche die miteinander verbundenen Teile mittels einer dazwischen eingebrachten Kleberaupe gefügt sind. Diese Kleberaupe enthält ein flächiges thermoplastisches Trennelement. Dieses thermoplastische Trennelement enthält intrinsisch leitfähige Polymere, elektrisch leitfähige Ruße, Graphit, Metallpulver, Metallfasern oder Metallnadeln, metallbeschichtete Füllstoffe, metallbeschichtete Mikroglaskugeln, metallbeschichtete Textilfasern oder Gemische dieser Materialien. Beim Erwärmen der Klebeverbindung durch Strom oder Strahlungszufuhr wird diese thermoplastische Trennschicht erweicht, so daß die miteinander verbundenen Anteile mechanisch voneinander getrennt werden können. Konkret schlägt die EP-A-521825 vor, derartige lösbare Klebeverbindungen bei der Direktverglasung im Fahrzeugbau einzusetzen.

Angesichts dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, Klebstoffe bereitzustellen, die ein möglichst effizientes Lösen von Klebeverbindungen ermöglichen sollte. Nach dem Verkleben der entsprechenden Substrate mit diesen Klebstoffen sollte die Verklebung durch Anlegen elektromagnetischer Wechselfelder zum Lösen der Klebeverbindung erwärmt werden können.

Die Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie beruht im wesentlichen in der Bereitstellung von Klebstoff-Zusammensetzungen, deren Bindemittel nanoskalige Teilchen mit ferromagnetischen, ferrimagnetischen, superparamagnetischen oder piezoelektrischen Eigenschaften enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lösbare Klebeverbindungen, bei denen die kraftschlüssige Verbindung der miteinander verbundenen Teile durch mindestens eine zwischen den Teilen eingebrachte Klebstoffschicht bewirkt wird, wobei die Klebstoffmatrix dieser Klebstoffschicht nanoskalige Teilchen enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Lösen von Klebeverbindungen mit Hilfe von elektrischen, magnetischen oder elektromagnetischen Wechselfeldern, wobei die Klebstoffschicht nanoskalige Teilchen enthält, die unter Einfluß dieser Wechselfelder die Klebstoffschicht erwärmen. Diese Erwärmung der Klebstoffschicht dient dem Trennen der Klebeverbunde. Dabei dienen die nanoskaligen Teilchen als Füllstoffe mit "Signalempfänger"-Eigenschaft, so daß Energie in Form von elektromagnetischen Wechselfeldern gezielt in den Klebeverbund eingetragen wird. Durch den Energieeintrag in den Klebstoff kommt es zu einer lokalen starken Temperaturerhöhung, wodurch ein reversibles Lösen des Klebeverbundes ermöglicht wird. Im Falle nicht-reaktiver, thermoplastischer Klebstoffsysteme bewirkt dieser Energieeintrag ein Schmelzen des Klebstoffpolymers, im Falle reaktiver, d. h. vernetzter duroplastischer Klebstoffsysteme führt die Temperaturerhöhung zu einem thermischen Abbau des Polymeren und somit zu einem Bruch in der Klebefuge. In diesem Sinne sind besonders solche Klebstoffe zu bevorzugen, die entweder selbst thermisch labil sind, oder deren Polymerrückrat einzelne thermisch labile Gruppen aufweist. Auch die Modifizierung von Klebstoffen mit thermisch labilen Additiven, die infolge einer Temperaturerhöhung aktiviert werden können und so ein Klebeversagen initiieren, läßt sich erfolgreich für die erfindungsgemäßen lösbbaren Klebeverbindungen verwenden. Gegenüber den herkömmlichen Erwärmungsmethoden zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß die Wärmeenergie lokal definiert in der Klebefuge geschieht und daß eine thermische Belastung der verklebten Substratmaterialien selbst vermieden bzw. minimiert wird. Das Verfahren ist sehr zeitsparend und effektiv, da die Wärme nicht durch Diffusionsvorgänge durch die verklebten Substrate hindurch in die Klebefuge eingebracht werden muß. Dieses Verfahren reduziert auch in erheblichem Maße Wärmeverluste durch Wärmeableitung bzw. Wärmestrahlung über das Substrat, dadurch wird das erfindungsgemäße Verfahren besonders ökonomisch.

Zur Energieeintragung eignen sich elektrische Wechselfelder oder magnetische Wechselfelder. Bei der Anwendung elektrischer Wechselfelder sind als Füllmaterialien alle piezoelektrischen Verbindungen geeignet, z. B. Quarz, Turmalin, Bariumtitanat, Lithiumsulfat, Kalium(Natrium)tartrat, Ethylendiamintartrat, Ferroelektrika mit Perowskitstruktur und vor allem Blei-Zirkonium-Titanat. Bei der Verwendung von magnetischen Wechselfeldern eignen sich grundsätzlich alle ferrimagnetischen, ferromagnetischen oder superparamagnetischen Stoffe, insbesondere die Metalle Aluminium, Kobalt, Eisen, Nickel oder deren Legierungen sowie Metalloxide vom Typ n-Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), n-Magnetit (Fe_3O_4), Ferri-rite von der allgemeinen Formel MeFe_2O_4 , wobei Me für zweiwertige Metalle aus der Gruppe Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Magnesium, Calcium oder Cadmium steht.

Bei der Verwendung magnetischer Wechselfelder eignen sich insbesondere nanoskalige superparamagnetische Teilchen, sogenannte "single-domain-particle". Im Vergleich zu den vom Stand der Technik bekannten paramagnetischen Partikeln zeichnen sich die nanoskaligen Füllstoffe dadurch aus, daß solche Materialien keine Hysterese aufweisen. Dies hat zur Folge, daß die Energiedissipation nicht durch magnetische Hystereseverluste hervorgerufen wird, sondern es wird angenommen, daß die Wärmeenergie vielmehr auf eine während der Einwirkung eines elektromagnetischen Wechselfeldes induzierte Schwingung oder Rotation der Teilchen in der umgebenden Matrix und somit letztlich auf mechanische Reibungsverluste zurückzuführen ist. Dies führt zu einer besonders effektiven Erwärmungsrate der Teilchen und der sie umgebenden Matrix.

"Nanoskalige Teilchen" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße (bzw. einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser) von nicht mehr als 500 nm, vorzugsweise unter 300 nm. Ein besonders bevorzugter Bereich sind Teilchengrößen unter 100 nm, vorzugsweise nicht mehr als 50 nm und insbesondere nicht mehr als 30 nm. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß einzusetzenden nanoskaligen Teilchen eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 1 bis 40 nm, besonders bevorzugt zwischen 3 und 30 nm auf. Für die Ausnutzung der Effekte durch Superparamagnetismus sollen die Teilchengrößen nicht mehr als 30 nm betragen. Die Teilchengröße wird dabei bevorzugt nach der UPA-Methode (Ultrafine Particle Analyzer) bestimmt, z. B. nach dem Laser-Streulicht-Verfahren ("laser light back scattering"). Um eine Agglomeration oder ein Zusammenwachsen der nanoskaligen Teilchen zu verhindern oder zu vermeiden, sind diese üblicherweise oberflächenmodifiziert bzw. oberflächenbeschichtet. Ein derartiges Verfahren zur Herstellung agglomeratfreier nanoskaliger Teilchen ist am Beispiel von Eisenoxidteilchen in der DE-A-196 14 136 in den Spalten 8 bis 10 angegeben. Einige Möglichkeiten zur oberflächlichen Beschichtung derartiger nanoskaliger Teilchen zur Vermeidung einer Agglomeration sind in der DE-A-197 26 282 angege-

ben.

Als Bindemittelmatrix für die erfindungsgemäßen Klebstoffe können im Prinzip alle für Klebstoffe geeignete Polymere eingesetzt werden. Beispielhaft erwähnt seien für die thermoplastisch erweichbaren Klebstoffe die Schmelzklebstoffe auf der Basis von Ethylen-Vinylacetatcopolymeren, Polybutene, Styrol-Isopren-Styrol bzw. Styrol-Butadien-Styrolcopolymeren, thermoplastische Elastomere, amorphe Polyolefine, lineare, thermoplastische Polyurethane, Copolyester, Polyamidharze, Polyamid/EVA-Copolymeren, Polyaminoamide auf Basis von Dimerfettsäuren, Polyesteramide oder Polyetheramide. Weiterhin eignen sich prinzipiell die bekannten Reaktionsklebstoffe auf der Basis ein- bzw. zweikomponentiger Polyurethane, ein- oder zweikomponentiger Polyepoxide, Silikonpolymere (ein- bzw. zweikomponentig), silanmodifizierte Polymere, wie sie beispielsweise bei G. Habenicht, "Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen", 3. Auflage, 1997 im Kapitel 2.3.4.4 beschrieben werden. Die (Meth)acrylat-funktionellen Reaktionskleber auf der Basis peroxidischer Härter, anaerober Härtungsmechanismen, aerober Härtungsmechanismen oder UV-Härtungsmechanismen eignen sich ebenfalls als Klebstoffmatrix. Konkrete Beispiele für den Einbau thermisch labiler Gruppen in Reaktionsklebstoffe zum Ziel der späteren Spaltung dieser Bindungen sind die Klebstoffe gemäß WO 99/07774, bei denen zumindest eine Aufbaukomponente Di- oder Polysulfidbindungen enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können diese Klebstoffe noch feste Spaltungsreagenzien in kristalliner, verkapselter, chemisch blockierter, topologisch oder sterisch inaktiver oder kinetisch gehemmter, fein dispergierter Form enthalten, wie sie in der noch unveröffentlichten DE-A-199 04 835.5 auf den Seiten 14 bis 16 offenbart werden. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Polyurethanklebstoffen, die als Spaltungsagenz die in der noch unveröffentlichten DE-A-198 32 629.7 offenbarten aminischen Derivate enthalten. Die in den beiden vorgenannten Schriften offenbarten Spaltungsagenzien sowie die zugehörigen Bindemittel sind ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Als Energie zur Erwärmung der nanoskaligen Teilchen enthaltenden Klebstoffe eignet sich prinzipiell jedes höherfrequente elektromagnetische Wechselfeld: so lassen sich beispielsweise elektromagnetische Strahlungen der sog. ISM-Bereiche (industrial, scientific and medical application) einsetzen, d. h. Frequenzen zwischen 100 MHz und etwa 200 GHz. Nähere Angaben hierzu finden sich unter anderem bei Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3. Auflage, Band 15, Kapitel "Microwave technology".

Es war bereits weiter oben darauf hingewiesen worden, daß bei der Verwendung von nanoskaligen Teilchen im Sinne dieser Erfindung die elektromagnetische Strahlung in besonders effektiver Weise ausgenutzt werden kann. Dies zeigt sich besonders deutlich daran, daß bereits im sehr niederfrequenten Bereich von etwa 50 kHz oder 100 kHz bis hinauf zu 100 MHz nahezu jede Frequenz verwendet werden kann, um eine zur Spaltung der Klebeverbindungsmatrix notwendige Wärmemenge in der Klebstoffmatrix zu erzeugen. Bevorzugt kann ein Frequenzbereich zwischen 500 kHz und 50 MHz benutzt werden. Die Auswahl der Frequenz kann sich dabei nach den zur Verfügung stehenden Geräten richten, wobei selbstverständlich dafür Sorge getragen werden muß, daß Störfelder nicht abgestrahlt werden.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand einiger Prinzipversuche dargestellt werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkungen des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellen soll, sie zeigen nur in modellhafter Weise die Wirkungsweise der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen.

Beispiele

Die Untersuchungen wurden auf der Basis dreier kommerziell von der HENKEL KGaA erhältlicher thermoplastischer Schmelzklebstoffe durchgeführt. Hierbei handelte es sich um einen normalen Ethylenvinylacetat-basierten Klebstoff (Technomelt Q 3118, EVA1), und zwei Polyamid-basierte Klebstoffe mit mittlerer (Macromelt 6208, PA1), bzw. hoher (modifiziertes Polyamid PA2) Wärmebeständigkeit. Eine Auswahl charakteristischer Klebe- bzw. Werkstoffeigenschaften der unmodifizierten Klebstoffe sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Beispiel	Klebstoff	WSF [°C]	ZSF (Holz/Holz) [MPa]	ZSF (PVC/PVC) [MPa]
1	EVA1	53	2,40	2,25
2	PA1	124	2,92	3,41
3	PA2	153	6,67	3,86

Zur Bestimmung der Wärmestandfestigkeit (WSF) der Verklebungen wurden zwei mit einem Loch versehene Probekörper aus Buchenholz bzw. PVC mit den Maßen 100 × 25 × 4 mm auf einer Fläche von 20 × 25 mm mit dem Klebstoff verklebt und etwa 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Die verklebten Probekörper wurden anschließend in einem Umlufttrockenschrank (Heraeus UT 5050 EK) aufgehängt und mit einem Gewicht von 1365 g belastet. Hierauf wurde folgendes Temperaturprogramm durchlaufen:

1. Start bei 25°C,
2. in 10 min von 25°C auf 50°C aufheizen,
3. über 5 h von 50°C auf 200°C aufheizen,
4. 20 min bei 200°C halten und
5. innerhalb 20 min auf 25°C abkühlen.

Mittels eines Mikroprogrammgebers (DEP 1131) wurde die Zeit in Sekunden angezeigt, in der die Verklebung reißt. Die WSF wurde nach der Formel berechnet:

$$\text{WSF } [^{\circ}\text{C}] = [((\text{gemessene Zeit in sec}) - 600)/120] + 50.$$

Die Zugscherfestigkeit (ZSF) wurde in Anlehnung an die DIN 53283 bestimmt. Dabei wurden Probekörper aus Buchenholz bzw. PVC mit den Maßen $100 \times 25 \times 4$ mm auf einer Fläche von 20×25 mm mit den Klebstoffen verklebt und nach etwa 24 Stunden im Zugversuch (Zwick Universalprüfmaschine 144501) untersucht.

Die vorstehend beschriebenen Klebstoffe wurden mit unterschiedlichen Gehalten an nanoskaligem Magnetit modifiziert. Der verwendete Magnetit wurde dabei zum Teil zur besseren Anpassung an die polymere Klebstoffmatrix oberflächenmodifiziert. Die in der Tabelle 2 angegebenen Teilchengrößen wurden mittels UPA-Messungen (UPA = Ultra Fine Particle Analyser) bestimmt. Die Kristallitgrößen der Magnetite wurden mittels Röntgenstrukturanalyse mit 8 nm bestimmt.

Tabelle 2

Bezeichnung	Modifizierung	Mittlere Teilchengröße
MA	Keine	50 nm
MA-MPTS	Methacrylgruppen	50 nm
MA-AEA	Epoxydgruppen	50 nm

Die in Tabelle 2 aufgeführten Magnetite wurden in unterschiedlichen Füllgraden in die in Tabelle 1 beschriebenen Klebstoffe eindispersiert. Die Eigenschaften einiger ausgewählter mit 20 Gew.-% modifizierter Formulierungen sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Beispiel	Klebstoff/Füllstoff	WSF [$^{\circ}\text{C}$]	ZSF (Holz/Holz) [MPa]	ZSF (PVC/PVC) [MPa]
4	EVA1 + 20% MA	51	3,55	2,98
5	PA1 + 20% MA-MPTS	132	3,33	3,53
6	PA2 + 20% MA	169	4,88	2,29
7	PA2 + 20% MA-MPTS	169	3,86	2,51
8	PA2 + 20% MA-AEA	169	4,37	1,74

Aus den vorstehenden Beispielen 4 bis 8 wird deutlich, daß selbst bei hoch mit nanoskaligem Magnetit gefülltem Klebstoff die Wärmestandfestigkeit sowie die Zugscherfestigkeit in der Regel nicht negativ beeinflusst wird, dies gilt insbesondere dann, wenn die Magnetitteilchen mit dem zur Klebstoffmatrix passenden Oberflächenmodifizierungsmittel modifiziert wurden.

Beispiel 9

Einfluß der "Signalempfänger"-Partikelgröße auf die induktive Erwärmbarkeit modifizierter Klebstoffe

Grundsätzlich eignen sich zur induktiven Erwärmung polymerer Matrices neben nanoskaligen "Signalempfängern" auch solche größerer Partikelgröße. Aufgrund eines an dieser Stelle nicht näherer zu beschreibenden anderen Aufwärmmechanismus ist jedoch die eintragbare Energiemenge bei der Verwendung nanoskaliger Füllstoffe erheblich größer als bei der Verwendung größerer Partikel. Dies wird durch entsprechende Untersuchungen, die beispielhaft an einem modifizierten Polyester-System (Dynacoll 7360, Fa. Hüls) durchgeführt wurden, deutlich. Zur Erzeugung des benötigten magnetischen Wechselfeldes wurde ein Gerät der Fa.

Hüttinger (TIG 5/3 00) verwendet. Die angelegte Spannung betrug 180 V. Die verwendete Spule wies einen Durch-

messer von 3,5 cm und 10 Windungen auf. Die verwendete Spule war dabei Bestandteil des schwingungserzeugenden Schwingkreises. Bei den angegebenen Spannungen und Dimensionen der Spule ergab sich eine Frequenz von etwa 250 kHz. Aus dem Beispiel 10 und dem nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel wird deutlich, daß bei der erfindungsgemäßen Verwendung von nanoskaligen Füllstoffen als "Signalempfänger" in der Klebstoffmatrix die Erwärmung des modifizierten Polyesters in sehr viel kürzerer Zeit zu sehr viel höheren Temperaturen erfolgt als bei den "größeren" Magnetit-Teilchen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Zeit [sek]	Beispiel 10 Nano-Magnetit	Vergleich Sub- μ -Magnetit
0	20,4	18
5	25,9	20,3
10	34,7	24,1
15	41,2	27,5
20	46	30,9
25	48,1	35,1
30	49,9	38,3
35	50,7	41,1
40	52,4	43,4
45	62,6	45,2
50	75,1	46,9
55	85	47,9
60	93,5	48,7
70	108	50,5
80	118	52,4
90	124,9	66,2
100		82

Beispiel 10

Einfluß des "Signalempfänger"-Füllgrades auf die induktive Erwärmbarkeit modifizierter Klebstoffe

Das Aufwärmverhalten modifizierter Klebstoffe im magnetischen Wechselfeld ist stark von dem Füllgrad des verwendeten Signalempfängers abhängig. Entsprechende Untersuchungen wurden am Beispiel des Magnetit-modifizierten EVA1 durchgeführt. Zur Erzeugung des benötigten magnetischen Wechselfeldes wurde ein Gerät der Fa. Hüttinger (TTG 5/300) verwendet. Die angelegte Spannung betrug 180 V. Die verwendete Spule wies einen Durchmesser von 3,5 cm und 10 Windungen auf. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Beispiel	Füllgrad n-Magnetit [Gew.%]	Zeit bis zum Erreichen des Schmelzpunktes (80°C) [s]
11	5	89
12	10	42
13	15	27
14	20	20

Aus den Beispielen 11 bis 14 wird deutlich, daß mit steigendem Füllgrad an nanoskaligem Magnetit die notwendige Aufheizzeit unter sonst gleichen Bedingungen drastisch verkürzt wird.

Beispiel 15

Einfluß der Stärke des magnetischen Wechselfeldes auf die induktive Erwärmbarkeit modifizierter Klebstoffe

Bei der induktiven Erwärmung Magnetit modifizierter Klebstoffe spielt die Stärke des applizierten Magnetfeldes eine entscheidende Rolle. Hierbei ist die resultierende Stärke des Feldes innerhalb der Spule u. a. von der angelegten Spannung bzw. dem fließenden Strom abhängig. Es wurden Untersuchungen zum Einfluß unterschiedlicher Spannungen mit

einem Gerät der Fa. Hüttiger (TIG 5/300) durchgeführt. Die maximal anzulegende Spannung betrug 180 V. Die verwendete Spule hatte einen Durchmesser von 3,5 cm und wies 10 Windungen auf. Als Klebstoff wurde die Zusammensetzung gemäß Beispiel 8 verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Zeit [s]	Erwärmungstemperatur [°C] bei U = [V]									
	18V	36V	54V	72V	90V	108V	126V	144V	162V	180V
0	23,8	23,3	24,1	24,7	24	22,7	25,1	25,7	21,6	22,3
20	23,9	23,3	26,6	29	35,1	36,5	47	54,7	52,5	65
40	23,7	24	29,6	34,5	45	50,2	64,6	79,3	78,5	98,7
60	24,1	24,9	32,7	39,1	53,3	61	80,6	98,5	99,8	121
80	24,8	25,7	35,1	44,4	60,3	71	95	114	118,1	140,6
100	24,6	26,3	37,6	48,8	68,5	81	106	126	134,6	155,5
120	25,3	26,5	39,9	52,2	75	88	116	140		170
140	25,1	27,4	42,1	56	80,5	97	125	148		178
160	25,8	28	44,4	58,8	85,6	102,8	133,6	155		191
180	25,7	28,1	46	62	91	109	140	159		198

Aus den Meßwerten der Tabelle 6 wird deutlich, daß mit wachsender Feldstärke (d. h. mit wachsender angelegter Spannung) die Geschwindigkeit der Erwärmung der Klebstoffmatrix stark zunimmt, so daß in sehr kurzer Zeit Temperaturen erreicht werden, die ausreichen, um eine derartige Verklebung zu lösen.

Beispiel 16

Einfluß der Spulengeometrie auf die induktive Erwärmbarkeit modifizierter Klebstoffe

Außer von der angelegten Spannung ist die Feldstärke des magnetischen Wechselfeldes auch von der Länge bzw. Windungszahl der verwendeten Spule abhängig. Je nach Spulenlänge bzw. Windungszahl resultiert bei konstanter Spannung ein Feld unterschiedlicher Frequenz bzw. Stärke. Entsprechende Untersuchungen wurden bei konstant maximaler Spannung von 180 V durchgeführt. Als Klebstoffbasis diente der mit 20 Gew-% Magnetit modifizierte PA2. Die verwendeten Spulen wiesen einen konstanten Durchmesser von 3,5 cm auf und unterschieden sich in der Windungszahl. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

t [s]	T [°C]	T [°C]
	<i>Spule mit 10 Windungen</i>	<i>Spule mit 4 Windungen</i>
0	22,3	21,2
10		95
20	65	137
30		162
40	99	179
50		198
60	121	215
70		226
80	140	
100	155	
120	170	
140	178	
160	191	
180	198	
200	—	
220		
240		

Die in Tabelle 7 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß bei geringerer Spulenlänge bzw. Windungsanzahl und daraus resultierender höherer Feldstärke die Aufheizrate bei gleicher Klebstoffzusammensetzung signifikant ansteigt. Zur Klärung, inwiefern die induktive Erwärmung zu einer Veränderung der Klebstoffeigenschaften führt, wurden Versuche vorgenommen, bei denen ein mit 20 Gew-% Magnetit modifizierter PA2 mehrmals induktiv erwärmt wurde. Für die Untersuchungen wurde wiederum ein Gerät der Fa. Hüttinger (TIG 5/300) verwendet. Die angelegte Spannung betrug 180 V. Die verwendete Spule wies einen Durchmesser von 3,5 cm und 10 Windungen auf. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das Aufwärmverhalten des modifizierten Klebstoffs auch nach mehrmaliger Erwärmung im magnetischen Wechselfeld nahezu unbeeinflußt blieb.

Bei thermoplastischen Klebstoffen läßt sich also die Erwärmung und damit die Verklebung der Substrate reversibel gestalten, so daß die verklebten Teile mehrfach gelöst und wieder zusammengefügt werden können, falls dies erforderlich ist. Entklebung von verklebten Substraten im magnetischen Wechselfeld.

Mit modifizierten Klebstoffen, wie sie in der Tabelle 3 beschrieben sind, wurden Holz/Holz- und PVC/PVC-Verbunde hergestellt. Hierzu wurde der Klebstoff einseitig aufgebracht, das zweite Substrat unter leichtem Druck aufgebracht und der Klebeverbund anschließend 48 Stunden bei Raumtemperatur ruhen gelassen.

Anschließend wurden die Klebeverbunde unter einer Zug-Scher-Krafteinwirkung von 0,2 MPa bzw. 0,6 MPa in ein magnetisches Wechselfeld eingehängt und die Zeit bis zum Zerreißen der Probe gemessen. Als Feldgenerator diente ein Gerät der Fa. Hüttinger mit der Typbezeichnung TIG 5/300. Die angelegte Spannung betrug 100% der maximal mit dem verwendeten Gerät möglichen Leistung (180 V), die verwendete Spule wies 4 Windungen auf. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 8

Beispiel	Klebstoff	Abrißzeit [min:sec]		
		Holz/Holz F=0,2 MPa	Holz/Holz F=0,6 MPa	PVC/PVC F=0,2 MPa
17	EVA1 + 20 Gew.% Magnetit	0:08	-	0:06
18	PA1 + 20 Gew.% MA-MPTS	0:37	0:17	1:10
19	PA2 + 20 Gew.% MA	1:01	0:44	1:04
20	PA2 + 20 Gew.% MA-MPTS	2:33	0:57	1:02
21	PA2 + 20 Gew.% MA-AEA	1:27	-	-

Die in Tabelle 8 zusammengefaßten Versuchsergebnisse zeigen, daß selbst hochfeste Verklebungen, wie die mit dem Schmelzklebstoff PA 2 bei Einwirkung eines magnetischen Wechselfeldes und mäßiger Krafteinwirkung in sehr kurzer Zeit wieder lösbar sind.

Patentansprüche

1. Klebstoffzusammensetzung enthaltend ein Bindemittelsystem, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich nanoskalige Teilchen mit ferromagnetischen, ferrimagnetischen, superparamagnetischen oder piezoelektrischen Eigenschaften enthält.
2. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von kleiner oder gleich 500 nm, vorzugsweise kleiner/gleich 300 nm haben.
3. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von kleiner oder gleich 100 nm, vorzugsweise kleiner/gleich 50 nm und besonders bevorzugt kleiner/gleich 30 nm haben.
4. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen aus piezoelektrischen Stoffen ausgewählt aus Quarz, Turmalin, Bariumtitanat, Lithiumsulfat, Kaliumtartrat, Natriumtartrat, Kalium-Natriumtartrat, Ethylendiamintartrat, ferroelektrischen Verbindungen mit Perowskitstruktur oder Blei-Zirkonium-Titanat aufgebaut sind.
5. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen aus ferrimagnetischen, ferromagnetischen oder super-paramagnetischen Stoffen ausgewählt werden aus Aluminium, Cobalt, Eisen, Nickel oder deren Legierungen, Metalloxiden vom Typ des n-Maghemits ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), n-Magnetits (Fe_3O_4) oder der Ferrite vom Typ des MeFe_2O_4 , wobei Me ein zweiwertiges Metall ausgewählt aus Mangan, Kupfer, Zink, Cobalt, Nickel, Magnesium, Calcium, Cadmium ist.
6. Klebstoffzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie die nanoskaligen Stoffe nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthält.
7. Lösare Klebeverbindung, bei der die kraftschlüssige Verbindung der miteinander verbundenen Teile mit mindestens einer zwischen den Teilen eingebrachten Klebstoffschicht bewirkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebstoffmatrix nanoskalige Teilchen gemäß Anspruch 1 bis 6 enthält.
8. Verfahren zum Lösen von Klebeverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebefuge, enthaltend einen Klebstoff nach Anspruch 1 bis 6, einem elektrischen, magnetischen oder elektromagnetischen Wechselfeld ausgesetzt wird, wobei die Klebstoffmatrix sich
 - bei thermoplastischen Klebstoffen über den Erweichungspunkt des thermoplastischen Bindemittels erwärmt,
 - bei duroplastischen Klebstoffen auf eine Temperatur erwärmt, die eine Rückspaltung der vernetzten Struktur der Bindemittelmatrix bewirkt,

DE 199 24 138 A 1

so daß – gegebenenfalls unter mechanischer Belastung – die verklebten Substrate voneinander getrennt werden können.

9. Verfahren zum Lösen von Klebeverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebefuge, enthaltend einen Klebstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische, magnetische oder elektromagnetische Wechselfeld eine Frequenz von 100 kHz bis 100 MHz, vorzugsweise eine Frequenz von 500 kHz bis 50 MHz hat.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TRANSLATION

(19) Federal Republic of Germany – German Patent and Trademark Office

(12) Offenlegungsschrift

EARLY DISCLOSURE [Unexamined Patent Application]

(51) Intl. Cl.⁷: C 09 J 11/02
C 09 J 5/00
C 09 J 7/00

(10) Document No.: DE 199 24 138 A1

(21) File No.: 199 24 138 A1

(22) Application Date: May 26, 1999

(43) Early Disclosure Date: November 30, 2000

(71) Applicant(s): Henkel KGaA
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor(s): Kirsten, Christian, N., Dr.
40789 Monheim, DE;

Chrisophliemk, Peter, Dr.
40595 Düsseldorf, DE;

Nonninger, Ralph, Dr.
66129 Saarbrücken, DE;

Schirra, Hermann
66113 Saarbrücken, DE;

Schmidt, Helmut, Dr.
66130 Saarbrücken, DE

(56) Prior-Art Citations: DE 195 12 427 A1
DE 37 09 852 A1

The following information is derived from documents submitted by the applicant.

Petition for examination in accordance with § 44 of the Patent Law has been filed.

(54) Title of the Invention:

REVERSIBLE ADHESIVE BONDS

(57) Abstract:

Adhesive compositions whose binder system contains nanoscale particles with ferromagnetic, ferrimagnetic, superparamagnetic or piezoelectric properties are suitable for producing reversible adhesive bonds. Adhesive bonds of this type can be heated especially efficiently by the action of electromagnetic radiation to a temperature at which a joined adhesive bond is easily dissolved.

Federal Printing Office 10.00 002 048/526/1 15

SPECIFICATION

The present invention concerns adhesive compositions whose binder system contains nanoscale particles with ferromagnetic, ferrimagnetic, superparamagnetic, or piezoelectric properties. Further objects of the present invention are reversible adhesive bonds and a method for dissolving adhesive bonds.

In many branches of industry, especially in the metalworking industry, e.g., the automobile industry and the commercial vehicle industry and their supporting industries, in the production of machines and household appliances, and even in the construction industry, to an ever-increasing extent the same or different metallic and nonmetallic substrates are being adhesively bonded or sealed together. Increasingly, this method of joining parts is replacing conventional joining methods, such as riveting, screwing, or welding, because adhesive

bonding/sealing offers many technological advantages. However, in contrast to traditional joining methods, such as welding, riveting, and screwing, the problem of loosening and separating adhesively bonded parts has not yet been satisfactorily solved.

EP 735,121 A describes an adhesive tape that can be used to produce reversible bonding without leaving any residue or causing any damage. It comprises a double-sided adhesive tape with tabs projecting from the adhesive region, which, when pulled in the direction of the bonding plane, release the bonding. However, this method can be used only if the adhesive layer of the adhesive tape is a pressure-sensitive adhesive. In addition, only low tensile strengths and peel strengths can be realized with adhesive bonds of this type, which means that this method can be used only for attaching small objects, such as hooks and the like in household applications.

DE 42 30 116 A describes an adhesive composition that contains a mixture of an aliphatic polyol and an aromatic dianhydride. This adhesive composition allows dissolution of the bond in aqueous alkaline systems. Soda solutions and alkali hydroxide solutions are specifically mentioned for this purpose. It is proposed that these adhesives, which dissolve in aqueous alkaline systems, be used for the economical production of magnetic parts and other small parts, and the adhesive is intended for use only in the production of auxiliary adhesive bonds during material processing. Very similar adhesives are also known as label adhesives, which allow detachment of the labels in aqueous or aqueous alkaline environments in the case of beverage bottles and similar containers.

DE 43 28 108 A describes an adhesive for floor coverings and a method of loosening the bonded floor coverings with the use of microwave energy. This requires that the adhesive be electrically conductive to allow it to be softened in a microwave apparatus. Solvent-free contact adhesives based on (aqueous) polymer dispersions that contain copper powder or aluminum

powder are specific examples that are proposed. According to the teaching of this document, bonded floor covering panels are placed in a microwave apparatus to loosen the adhesive bond, so that after the adhesive layer has softened, the section of floor covering can be manually pulled off of the panel.

WO 94/12,582 describes a pressure-sensitive adhesive based on a mixture of an aqueous polymer dispersion and an adhesive dissolved in an organic solvent, together with tackifiers and thickening agents. This pressure-sensitive adhesive has constant adhesive strength within a broad range of temperatures and allows mechanical separation of the adhesive bonds. It is specified that these adhesive compounds are suitable for bonding insulating and/or decorative surface parts, such as insulating materials or plastic sheeting.

DE 195 26 351 A describes a solvent gel for coatings, paints, and adhesives based on organic solvents with the addition of wetting agents, thickening agents, and other standard additives. A specific area of application that is mentioned is use as a stripper for removing 2-C coatings. Although it is mentioned that mixtures of this type are also suitable for use with 2-C adhesives, no specific information is given about the dissolution of these adhesive bonds. Similarly, WO 87/01,724 describes a composition for removing cured polysulfide sealants or coatings. In this case, an alkali metal thiolate or ammonium thiolate based on alkyl or phenyl thiolates is dissolved in a solvent or mixture of solvents consisting of dimethylformamide or dimethylacetamide or their mixture with aromatic solvents, such as toluene or xylene, and applied to cured polysulfide sealants or coating materials to remove these sealants or coating materials from their substrates, such as aircraft tanks. No information is given about the dissolution of adhesive bonds.

In the paper "Reversible Crosslinking in Epoxy Resins," *Journal of Applied Polymer*

Science, Vol. 39, pp. 1,439-1,457, 1990, V. R. Sastri and G. C. Tesoro describe epoxy resins with various epoxide equivalents, which are crosslinked with 4,4'-dithioaniline [*According to these two men themselves (Sastri and Tesoro), it is 4,4'-dithiodianiline (DTDA) -- Tr. Ed.*]. They propose that the crosslinked resin be finely ground to 600- μ m particles. This finely ground powder is then refluxed in a solution of diglyme, hydrochloric acid, and tributyl phosphine until the ground resin has dissolved. Similar disclosures are made in US 4,882,399 A by the same authors. Neither document contains specific information about reversible adhesive bonds.

WO 99/07,774 describes adhesives, in which at least one structural component contains disulfide or polysulfide bonds and which, after curing, can be dissolved again by applying solutions of cleaving agents based on mercapto compounds. This makes it possible for adhesively bonded structural parts to be separated again by chemical means in the joint. According to the teaching of this document, the cleaving agent may also be mixed with the adhesive formulation in a form that is inert at room temperature, and then the bond can be broken by activation of the reagent at elevated temperature. Concrete examples of this form of the cleaving agent are not specified. Although the use of solvent-containing cleaving agents makes it possible to dissolve adhesive bonds again, it would be desirable to avoid the use of solvent-containing cleaving agents, because

- this procedure is very time-consuming due to the diffusion-related reaction time of the cleaving agents, and

- the handling of solvent-containing cleaving agents should be avoided due to environmental protection considerations.

DE 35 01 490 A describes a glass pane adhesively mounted in the frame of an automobile body by means of an elastomeric crosslinked adhesive. On its surface within the adhesive area,

this glass pane has a conductive strip that is provided with electrical connections. On its side facing the adhesive, the conductive strip has a separating layer made of a thermally meltable material, such as soft solder or a thermoplastic material. To dissolve the adhesive bond, current is passed through the conductive strip, which heats up and melts the separating layer, so that the pane of glass can be removed from the automobile body.

EP 0,521,825 A describes a reversible adhesive bond, in which the bonded parts are joined by a bead of adhesive applied between them. The adhesive bead contains a flat thermoplastic separating element. The thermoplastic separating element contains intrinsically conductive polymers, electrically conductive carbons blacks, graphite, metal powders, metal fibers or metal needles, metal-coated fillers, metal-coated glass microspheres, metal-coated textile fibers, or mixtures of these materials. When the adhesive bond is heated by current or radiant energy, this thermoplastic separating layer softens, which allows the joined parts to be mechanically separated from each other. EP 0,521,825 A makes the specific proposal that reversible adhesive bonds of this type be used in direct glazing in vehicle construction.

In light of this state of the art, the objective of the inventors was to develop adhesives that would allow the most efficient possible dissolution of adhesive bonds. After the given substrates have been adhesively bonded, it should be possible to heat the adhesive bond by applying electromagnetic alternating fields to dissolve the adhesive bond.

This objective is achieved by the means specified in the claims. The solution of the problem is based essentially on the development of adhesive compositions whose binders contain nanoscale particles with ferromagnetic, ferrimagnetic, superparamagnetic, or piezoelectric properties.

A further object of the present invention is reversible adhesive bonds in which the

adhesive joining [*kraftschlüssige Verbindung*; see Ernst entries from *Kraftschluß* to *Kraftschlußkreis*, from which it is apparent that *kraftschlüssig* can mean not only "nonpositive", but also "frictional" and "adhesive" -- Tr. Ed.] of the joined parts is produced by at least one layer of adhesive applied between the parts, such that the adhesive matrix of this layer of adhesive contains nanoscale particles.

A further object of the present invention is a method for dissolving adhesive bonds with the use of electric, magnetic, or electromagnetic alternating fields, in which the layer of adhesive contains nanoscale particles, which cause the layer of adhesive to heat under the influence of these alternating fields. This heating of the adhesive layer serves the purpose of separating the adhesive bond. In this connection, the nanoscale particles act as fillers with a "signal-receiver" property, so that energy in the form of electromagnetic alternating fields is systematically fed into the adhesive bond. The input of energy into the adhesive results in a local intense increase in temperature, which allows a reversible dissolution of the adhesive bond. In the case of nonreactive, thermoplastic adhesive systems, this energy input causes the adhesive polymer to melt, while in the case of reactive, i.e., crosslinked, thermosetting adhesive systems, the increase in temperature causes thermal decomposition of the polymer and thus a break in the adhesive joint. In this sense, adhesives that are especially preferred are either those which are thermally labile themselves or those whose polymer backbone has individual thermally labile groups. Modification of adhesives with thermally labile additives, which can be activated by an increase in temperature and can thus initiate a failure of the adhesive bond, may also be successfully used for the reversible adhesive bonds of the invention. In contrast to conventional heating methods, the method of the invention is characterized by the fact that the generation of heat occurs in a locally well-defined way in the adhesive joint, and that thermal loading of the adhesively bonded

substrate materials themselves is prevented or minimized. The method is effective and much less time-consuming, since the heat does not have to be introduced into the adhesive joint by diffusion processes through the adhesively bonded substrates. This method also significantly reduces heat losses by heat conduction through or heat radiation from the substrate, and this makes the method of the invention especially economical.

Electric alternating fields or magnetic alternating fields are suitable for supplying the energy. If electric alternating fields are used, all piezoelectric compounds are suitable as filler materials, e.g., quartz, tourmaline, barium titanate, lithium sulfate, potassium (sodium) tartrate, ethylenediamine tartrate, ferroelectrics with a perovskite structure, and above all lead zirconium titanate. If magnetic alternating fields are used, basically all ferrimagnetic, ferromagnetic, or superparamagnetic substances are suitable, especially the metals aluminum, cobalt, iron, nickel, or their alloys and metal oxides of the types γ -Fe₂O₃, n-magnetite (Fe₃O₄), or ferrites of the general formula MeFe₂O₄, in which Me is a divalent metal from the group consisting of copper, zinc, cobalt, nickel, magnesium, calcium, or cadmium.

If magnetic alternating fields are used, nanoscale superparamagnetic particles, so-called “single-domain particles”, are especially suitable. In contrast to the paramagnetic particles known from the state of the art, the nanoscale fillers are characterized by the fact that these types of materials show no hysteresis. The result of this is that the energy dissipation is not brought about by magnetic hysteresis losses, but rather it is assumed that the generation of heat is due more to a vibration or rotation of the particles in the surrounding matrix induced during the action of the electromagnetic alternating field and thus is ultimately due to mechanical friction losses. This results in an especially effective heating rate of the particles and the matrix that surrounds them.

In the context of the present invention, “nanoscale particles” are particles with a mean particle size (or a mean particle diameter) of not more than 500 nm, and preferably less than 300 nm. An especially preferred range of particle sizes is less than 100 nm, preferably not more than 50 nm, and especially not more than 30 nm. The nanoscale particles to be used in accordance with the invention preferably have a mean particles size in the range of 1-40 nm and more preferably a mean particle size in the range of 3-30 nm. To utilize the effects produced by superparamagnetism, the particle sizes should not exceed 30 nm. The particle size is preferably determined by the UPA method (Ultrafine Particle Analyzer), e.g., by the laser light backscattering method. To prevent or avoid agglomeration or coalescence of the nanoscale particles, they are usually surface-modified or surface-coated. A method of this type for producing agglomerate-free nanoscale particles is specified in DE 196 14 136 A, columns 8 to 10, using the example of iron oxide particles. Several possibilities for coating the surfaces of nanoscale particles of this type to avoid agglomeration are specified in DE 197 26 282 A.

In principle, all polymers suitable as adhesives can be used as the binder matrix for the adhesives of the invention. Examples of adhesives that can be thermoplastically softened are hot-melt adhesives based on ethylene–vinyl acetate copolymers, polybutenes, styrene–isoprene–styrene or styrene–butadiene–styrene copolymers, thermoplastic elastomers, amorphous polyolefins, linear, thermoplastic polyurethanes, copolyesters, polyamide resins, polyamide/EVA copolymers, polyaminoamides based on dimer fatty acids, polyester amides or polyether amides. Also suitable in principle are the well-known reaction adhesives based on one-component or two-component polyurethanes, one-component or two-component polyepoxides, silicone polymers (one-component or two-component), and silane-modified polymers, as described, for example in G. Habenicht, Kleben: *Grundlagen, Technologie, Anwendungen* [*Adhesive Bonding*:

Principles, Technology, Applications], 3rd Edition, 1997, Section 2.3.4.4. The (meth)acrylate-functional reaction adhesives based on peroxide hardeners, anaerobic hardening mechanisms, aerobic hardening mechanisms or UV hardening mechanisms are also suitable for use as the adhesive matrix. Concrete examples of the incorporation of thermally labile groups in reaction adhesives for the purpose of subsequent cleavage of these bonds are the adhesives specified in WO 99/07,774, in which at least one structural component contains disulfide or polysulfide bonds. In an especially preferred embodiment, these adhesives may additionally contain solid cleaving reagents in crystalline, encapsulated, chemically blocked, topologically or sterically inactivated or kinetically inhibited, finely dispersed form, as disclosed in the still unpublished DE 199 04 835.5 A on pages 14-16. Another possibility is the use of polyurethane adhesives, which contain cleaving agents in the form of the aminic derivatives disclosed in the still unpublished DE 198 32 629.7 A. The cleaving agents disclosed in the two documents just cited and the corresponding binders are expressly incorporated in the present invention.

Basically any high-frequency electromagnetic alternating field is a suitable source of the energy for heating the adhesives that contain nanoscale particles. For example, electromagnetic radiation of the so-called ISM frequency ranges (Industrial, Scientific and Medical applications) may be used, i.e., frequencies between 100 MHz and about 200 GHz. Further details on this subject may be found, for example, in Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Edition, Volume 15, Chapter entitled "Microwave Technology".

It was already pointed out earlier that the use of nanoscale particles in accordance with this invention allows especially effective utilization of electromagnetic radiation. This is especially apparent from the fact that even in the very low frequency range of about 50 kHz or 100 kHz up to 100 MHz, almost any frequency can be used to produce the amount of heat in the

adhesive matrix necessary for breaking the adhesive bond matrix. Preferably, a frequency range between 50 kHz and 50 MHz can be used. The choice of frequency may be based on the apparatus that is available. Of course, care must be taken to ensure that interference fields are not radiated.

The invention is described below with several basic experiments. The selected examples by no means limit the scope of the object of the invention, but rather are intended merely to illustrate how the adhesive compositions of the invention work.

EXAMPLES

The tests were conducted on the basis of three thermoplastic hot-melt adhesives commercially available from Henkel KGaA. These three adhesives were a standard ethylene–vinyl acetate-based adhesive (Technomelt Q 3118, EVA1) and two polyamide-based adhesives with average heat stability (Macromelt 6208, PA1) and high heat stability (modified polyamide PA2). Table 1 shows selected characteristic adhesive or material properties of the unmodified adhesives.

TABLE 1

Example	Adhesive	Heat Resistance [°C]	Combined Tension and Shear Resistance (Wood/Wood) [MPa]	Combined Tension and Shear Resistance (PVC/PVC) [MPa]
1	EVA1	53	2.40	2.25
2	PA1	124	2.92	3.41
3	PA2	153	6.67	3.86

To determine the heat resistance of the adhesive bonds, two test specimens made of

beechwood or PVC, which were provided with a hole and had dimensions of $100 \times 25 \times 4$ mm, were bonded with the adhesive on an area of 20×25 mm and stored at room temperature for about 24 h. The bonded test specimens were then hung in a circulating-air drying cabinet (Heraeus UT 5050 EK) and loaded with a weight of 1,365 g. The following temperature program was then run:

1. Start at 25°C,
2. In 10 min heat from 25°C to 50°C,
3. Heat from 50°C to 200°C over a period of 5 hours,
4. Maintain at 200°C for 20 min, and
5. Cool to 25°C within 20 min.

A microcontrol timer (DEP 1131) displayed the time in seconds in which the adhesive bond broke. The heat resistance was calculated by the following formula:

$$\text{heat resistance } [^{\circ}\text{C}] = [((\text{measured time in s}) - 600)/120] + 50.$$

The combined tension and shear resistance was determined in accordance with DIN 53283. Test specimens made of beechwood or PVC with the dimensions $100 \times 25 \times 4$ mm were bonded with the adhesive on an area of 20×25 mm, stored at room temperature for about 24 h and then subjected to a tensile test (Zwick Universal Test Machine 144501).

The adhesives described above were modified with different concentrations of nanoscale magnetite. The magnetite that was used was surface-modified in some cases to allow better adaptation to the polymer adhesive matrix. The particle sizes shown in Table 2 were determined by UPA measurements (UPA = ultrafine particle analyzer). The crystallite sizes of the magnetite were determined by x-ray diffraction analysis to be 8 nm.

TABLE 2

Type of Magnetite	Modification	Mean Particle Size
MA	none	50 nm
MA-MPTS	methacrylic groups	50 nm
MA-AEA	epoxy groups	50 nm

The magnetites listed in Table 2 were dispersed as fillers in different amounts in the adhesives described in Table 1. The properties of several selected formulations modified with 20 wt.% magnetite filler are given in Table 3.

TABLE 3

Example	Adhesive/Filler	Heat Resistance [°C]	Combined Tension and Shear Resistance (Wood/Wood) [MPa]	Combined Tension and Shear Resistance (PVC/PVC) [MPa]
4	EVA1 + 20% MA	51	3.55	2.98
5	PA1 + 20% MA- MPTS	132	3.33	3.53
6	PA2 + 20% MA	169	4.88	2.29
7	PA2 + 20% MA- MPTS	169	3.86	2.51
8	PA2 + 20% MA- AEA	169	4.37	1.74

It is apparent from Examples 4 to 8 above that even when the adhesive contains a high concentration of nanoscale magnetite, the heat resistance and the combined tension and shear resistance are generally not negatively affected. This is especially true when the magnetite particles were modified with the surface modification agent that adapted it to the adhesive matrix.

EXAMPLE 9

Effect of the Particle Size of the “Signal Receiver” on the Ability
of Modified Adhesives to Be Inductively Heated

In addition to nanoscale “signal receivers”, “signal receivers” of larger particle size are also basically suitable for the inductive heating of polymer matrices. However, due to a different heating mechanism, which will not be described in detail here, the amount of energy that can be supplied with the use of nanoscale fillers is considerably greater than with the use of larger particles. This is made clear by corresponding tests performed on a modified polyester system (Yacolt 7360, Hüls Co.). An apparatus made by the company Hüttinger (TIG 5/300) was used to generate the necessary magnetic alternating field. The applied voltage was 180 V. The coil that was used had a diameter of 3.5 cm and 10 windings. The coil that was used was part of the oscillation-generating oscillator. At the applied voltages and dimensions of the coil, a frequency of about 250 kHz was obtained. From Example 10 [*Example 10 has to do with the amount of nanoscale filler used in the adhesive, so this should read “Example 9,” and the “Example 10” which appears in Table 4 is also incorrect and should read “Example 9.” The results related to Example 10 are given in Table 5 -- Tr. Ed.*] and the comparison example, which does not conform to the invention, it is clear that when nanoscale fillers are used in accordance with the invention as “signal receivers” in the adhesive matrix, the heating of the modified polyester occurs in a much shorter amount of time and to much higher temperatures than when the “coarser” magnetite particles are used. The results of the tests are compiled in Table 4.

TABLE 4

Time [s]	Example 10 nano-magnetite	Comparison Example sub- μ -magnetite
0	20.4	18
5	25.9	20.3
10	34.7	24.1
15	41.2	27.5
20	46	30.9
25	48.1	35.1
30	49.9	38.3
35	50.7	41.1

40	52.4	43.4
45	62.6	45.2
50	75.1	46.9
55	85	47.9
60	93.5	48.7
70	108	50.5
80	118	52.4
90	124.9	66.2
100		82

EXAMPLE 10

Effect of the Amount of “Signal Receiver” Used as Filler on the Ability of Modified Adhesives to Be Inductively Heated

The heating behavior of modified adhesives in the magnetic alternating field is strongly dependent on the concentration of the signal receiver used as filler. This relationship was tested with the example of the magnetite-modified EVA1. The Hüttinger apparatus (TIG 5/300) was used to generate the necessary magnetic alternating field. The applied voltage was 180 V. The coil that was used had a diameter of 3.5 cm and 10 windings. The results of the tests are compiled in Table 5.

TABLE 5

Example	n-Magnetite Filler Content [wt.%]	Time Until the Melting Point (80°C) Was Reached [s]
11	5	89
12	10	42
13	15	27
14	20	20

It is apparent from Examples 11 to 14 that the necessary heating time is drastically shortened with increasing content of nanoscale magnetite filler under otherwise identical conditions.

EXAMPLE 15

Effect of the Strength of the Magnetic Alternating Field on the Ability of Modified Adhesives to Be Inductively Heated

The strength of the applied magnetic field plays a decisive role in the inductive heating of magnetite-modified adhesives. In this regard, the resulting strength of the field within the coil depends on, among other factors, the applied voltage and the current that is flowing. Tests on the effect of different voltages were conducted with apparatus from the Hüttinger Co. (TIG 5/300). The maximum voltage to be applied was 180 V. The coil that was used had a diameter of 3.5 cm and had 10 windings. The composition in accordance with Example 8 was used as the adhesive. The results are compiled in Table 6.

TABLE 6

Time [s]	Temperature Reached [°C] at U = [V]									
	18 V	36 V	54 V	72 V	90 V	108 V	126 V	144 V	162 V	180 V
0	23.8	23.3	24.1	24.7	24	22.7	25.1	25.7	21.6	22.3
20	23.9	23.3	26.6	29	35.1	36.5	47	54.7	52.5	65
40	23.7	24	29.6	34.5	45	50.2	64.6	79.3	78.5	98.7
60	24.1	24.9	32.7	39.1	53.3	61	80.6	98.5	99.8	121
80	24.8	25.7	35.1	44.4	60.3	71	95	114	118.1	140.6
100	24.6	26.3	37.6	48.8	68.5	81	106	126	134.6	155.5
120	25.3	26.5	39.9	52.2	75	88	116	140		170
140	25.1	27.4	42.1	56	80.5	97	125	148		178
160	25.8	28	44.4	58.8	85.6	102.8	133.6	155		191
180	25.7	28.1	46	62	91	109	140	159		198

It is apparent from the measured values in Table 6 that the rate of heating of the adhesive matrix increases sharply with increasing field strength (i.e., with increasing applied voltage), so that temperatures sufficiently high to dissolve this type of adhesive bond are reached in a very short time.

EXAMPLE 16

Effect of Coil Geometry on the Ability of Modified Adhesives to Be Inductively Heated

The field strength of the magnetic alternating field depends not only on the applied voltage, but also on the length or number of windings of the coil that is used. Depending on the coil length or number of windings, a field of varying frequency or strength results at constant voltage. Tests were conducted at the constant maximum voltage of 180 V. The PA2 modified with 20 wt.% magnetite was used as the adhesive base. The coils that were used had a constant diameter of 3.5 cm and differed in the number of windings. The results of these tests are compiled in Table 7.

TABLE 7

t [s]	T [°C] Coil with 10 Windings	T [°C] Coil with 4 windings
0	22.3	21.2
10		95
20	65	137
30		162
40	99	179
50		198
60	121	215
70		226
80	140	
100	155	
120	170	
140	178	
160	191	
180	198	
200	--	
220		
240		

The results compiled in Table 7 show that, at a lower coil length or number of windings and thus a higher field strength, the heating rate rises significantly for the same adhesive

composition. To clarify the extent to which the inductive heating results in a change in adhesive properties, tests were conducted, in which a PA2 modified with 20 wt.% magnetite was repeatedly heated by induction. An apparatus made by Hüttinger (TIG 5/300) was also used in these tests. The applied voltage was 180 V. The coil that was used had a diameter of 3.5 cm and 10 windings. The results may be summarized by stating that the heating behavior of the modified adhesive remained almost unaffected after repeated heating in the magnetic alternating field.

Accordingly, in the case of thermoplastic adhesives, the heating and thus the adhesive bonding of the substrates can be designed to be reversible, so that the adhesively bonded parts can be repeatedly separated and rejoined, if this is necessary.

Separation of adhesively bonded substrates in the magnetic alternating field [*This is apparently just a mistake. Since it is not a sentence, and since it applies to the material which follows, we assume it was intended as a section heading -- Tr. Ed.*]

Wood/wood and PVC/PVC joints were produced with modified adhesives of the types described in Table 3. The joints were produced by applying the adhesive to one side, placing the second substrate over it and applying a small amount of pressure, and then allowing the bonded materials to stand for 48 hours at room temperature.

The bonded materials were then hung in a magnetic alternating field under the influence of a tension/shear force of 0.2 MPa or 0.6 MPa, and the time required for the specimen to break was measured. A Hüttinger apparatus with the model number TIG 5/300 was used as the field generator. The applied voltage was 100% of the maximum output possible with this apparatus (180 V). The coil that was used had 4 windings. The results are compiled in Table 8.

TABLE 8

Example	Adhesive	Break Time [min:s]		
		wood/wood F = 0.2 MPa	wood/wood F = 0.6 MPa	PVC/PVC F = 0.2 MPa
17	EVA1 + 20 wt.% magnetite	0:08	—	0:06
18	PA1 + 20 wt.% MA-MPTS	0:37	0:17	1:10
19	PA2 + 20 wt.% MA	1:01	0:44	1:04
20	PA2 + 20 wt.% MA-MPTS	2:33	0:57	1:02
21	PA2 + 20 wt.% MA-AEA	1:27	—	—

The test results compiled in Table 8 show that even high-strength adhesive bonds, such as those produced with the hot-melt adhesive PA2, can be broken in a very short amount of time by the application of a magnetic alternating field and moderate force.

CLAIMS

1. Adhesive composition that contains a binder system, characterized by the fact that it additionally contains nanoscale particles with ferromagnetic, ferrimagnetic, superparamagnetic, or piezoelectric properties.
2. Adhesive composition in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the nanoscale particles have a mean particle size less than or equal to 500 nm, and preferably less than or equal to 300 nm.
3. Adhesive composition in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the nanoscale particles have a mean particle size less than or equal to 100 nm, preferably less than or equal to 50 nm, and especially preferably less than or equal to 30 nm.
4. Adhesive composition in accordance with Claims 1 to 3, characterized by the fact that the nanoscale particles consist of piezoelectric substances selected from among quartz, tourmaline, barium titanate, lithium sulfate, potassium tartrate, sodium tartrate, potassium sodium tartrate, ethylenediamine tartrate, ferroelectric compounds with a perovskite structure, or lead zirconium titanate.
5. Adhesive composition in accordance with Claims 1 to 3, characterized by the fact that the nanoscale particles consist of ferrimagnetic, ferromagnetic or superparamagnetic substances selected from among aluminum, cobalt, iron, nickel, or their alloys and metal oxides of the type n-maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), n-magnetite (Fe_3O_4), or ferrites of the type MeFe_2O_4 , in which Me is a divalent metal selected from among manganese, copper, zinc, cobalt, nickel, magnesium, calcium, or cadmium.
6. Adhesive composition, characterized by the fact that it contains the nanoscale substances in accordance with one or more of the preceding claims in an amount of 1-30 wt.%,

and preferably 3-20 wt.%, based on the total weight of the composition.

7. Reversible adhesive bond, in which the adhesive joining of the joined parts is produced by at least one layer of adhesive applied between the parts, characterized by the fact that the adhesive matrix contains nanoscale particles in accordance with Claims 1 to 6.

8. Method for dissolving adhesive bonds, characterized by the fact that the adhesive joint, which contains an adhesive in accordance with Claims 1 to 6, is exposed to an electric, magnetic, or electromagnetic alternating field, during which exposure the adhesive matrix

-- in the case of thermoplastic adhesives, is heated to a temperature above the softening point of the thermoplastic binder, and

-- in the case of thermosetting adhesives, is heated to a temperature that causes the crosslinked structure of the binder matrix to be broken again, so that – possibly under a mechanical load – the adhesively bonded substrates can be separated from each other.

9. Method for dissolving adhesive bonds, **characterized by the fact that** the adhesive joint, which contains an adhesive in accordance with Claim 8, **characterized by the fact that** the electric, magnetic or electromagnetic alternating field has a frequency of 100 kHz to 100 MHz and preferably a frequency of 500 kHz to 50 MHz.

[The subject (adhesive joint) of Claim 9 above has no predicate. The authors made yet another mistake, and this particular mistake consists of the fact that two clauses are introduced by the phrase "characterized by the fact that". Since Claim 8 is a method claim and does not describe an adhesive, the statement about an adhesive in accordance with Claim 8 is obviously a mistake. The method claimed in Claim 9 must be a method in accordance with Claim 8, and therefore

Claim 9 must have been intended merely to further characterize the alternating field.

Accordingly, Claim 9 was probably intended to read more or less as follows:

"9. Method for dissolving adhesive bonds in accordance with Claim 8, characterized by the fact that the electric, magnetic, or electromagnetic alternating field, to which the adhesive joint, which contains an adhesive in accordance with Claims 1 to 6, is exposed, has a frequency of 100 kHz to 100 MHz, and preferably a frequency of 500 kHz to 50 MHz." -- Tr. Ed.]